

# Synthesis and Properties of Transition Metal Complexes with Bicyclo[1.1.1]pentasilanes as Conjugation Units

著者	岸本 友輔
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	11301甲第16757号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/64118">http://hdl.handle.net/10097/64118</a>

博士論文

Synthesis and Properties of Transition Metal Complexes  
with Bicyclo[1.1.1]pentasilanes as Conjugation Units

(ビシクロ[1.1.1]ペンタシランを共役ユニット  
にもつ遷移金属錯体の合成と性質)

岸本 友輔

平成27年

# 論文目次

## Chapter 1.

### General Introduction–Polycyclic Oligosilanes

(第一章 序論)

## Chapter 2.

### Synthesis, Structures and Properties of Ferrocenyl-Substituted Bicyclo[1.1.1]pentasilanes: Evaluation of Electronic Communications between Bicyclo[1.1.1]pentasilane and Ferrocenyl units

(第二章 フェロセニル基で置換したビスクロ[1.1.1]ペンタシランの合成、構造および性質:ビスクロ[1.1.1]ペンタシランとフェロセニルユニットとの間の電子的相互作用の評価)

## Chapter 3.

### Synthesis of Copper(I) Bicyclo[1.1.1]pentasilanides

(第三章 銅(I)ビスクロ[1.1.1]ペンタシラニド錯体の合成)

## 【第一章】 序論

複数のケイ素原子が  $\sigma$  結合で三次元的に結合したシリコンクラスター分子は、ケイ素-ケイ素  $\sigma$  結合電子が骨格全体に非局在化する特異なケイ素化合物群である。これらは骨格構造に依存した  $\sigma$  共役を示すことから、新規な  $\sigma$  共役ユニットとして期待できるがそのように捉えた研究例はない。特にビシクロ[1.1.1]ペンタシランは 5 つのケイ素原子から構成される最小の二環式オリゴシランであり、架橋部位に三つの等価なケイ素原子をもち分子内に三回軸を有する対称性の高いシリコンクラスター分子である。これまでに当研究グループでは、ビシクロ[1.1.1]ペンタシラン同士を橋頭位ケイ素間で連結した **1-3** ( $n = 1-3$ ) やフェニル基で連結した **4-6** を合成し、ビシクロ[1.1.1]ペンタシランの  $\sigma$  共役が分子全体に拡張することを明らかにしている(チャート 1)。本研究では、 $\sigma$  共役ユニットであるビシクロ[1.1.1]ペンタシランと遷移金属との連結分子の合成と性質の解明を目的として研究を行った。第二章ではビシクロ[1.1.1]ペンタシランの  $\sigma$  共役ユニットとしての性質をより詳細に評価する目的から、酸化還元活性を示すフェロセンを導入したビシクロ[1.1.1]ペンタシランを合成し構造や電子状態を明らかにした。第三章では、ビシクロ[1.1.1]ペンタシランと遷移金属を直接連結した場合に働く相互作用を明らかにするため、強い蛍光を持つことで知られる銅(I)との連結分子を合成し、その構造や蛍光特性を明らかにした。

## 【第二章】 フェロセニル基で置換したビシクロ[1.1.1]ペンタシランの合成、構造および性質

有機  $\pi$  共役ユニットで架橋されたジフェロセンでは電気化学測定で二段階の酸化波が観測される。これらの電位差( $\Delta E$ )はフェロセン間の相互作用の大きさを表し、 $\Delta E$  を用いて種々の有機  $\pi$  電子系の共役ユニットとしての機能が評価されている。本章ではビシクロ[1.1.1]ペンタシランとフェロセンとの連結分子 **7-10** を合成し(チャート 2) それらの構造を明らかにするとともに、電気化学的測定および分光学的測定からビシクロ[1.1.1]ペンタシランとフェロセニル基との間の相互作用について詳細に評価した。

ビシクロ[1.1.1]ペンタシランの橋頭位上が臭素化された **11** および **12** にフェロセニルリチウムを作用させることで **7-9** を合成した。また架橋部位に二つのビシクロ[1.1.1]ペンタシランユニットをもつジフェロセン **10** は、先に合成した **12** と **13** のメタセシス反応で合成した(チャート 2)。X 線結晶構造解析から、ビシクロ[1.1.1]ペンタシランの各々の橋頭位ケイ素とフェロセニル基のイプソ炭素はほぼ直線上に位置する構造を有していた。また、ビシクロ[1.1.1]ペンタシランとフェロセニル基との間の配座は化合物によって異なっていた。これに対し、溶液中でこれらのユニットの間の結合は自由に回転していることがベンゼン- $d_6$  中の NMR スペクトルから示唆された。これらの化合物の電気化学測定からビシクロ[1.1.1]ペンタシランユニットを介してフェロセニル基の間で相互作用することが明らかになった。ジクロロメタン中、 $[n\text{-Bu}_4\text{N}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  を電解質として用いて酸化電位を測定すると、フェロセニル基を一つもつ **7** と **8** では一段階の酸化波を与えたのに対し、二つのフェロセニル基を有する化合物 **9** では明確に分裂した酸化波を与えた。酸化波が分裂したことは、フェロセニル基の間で相互作用していることを示唆している。その電位差  $\Delta E$  は 0.19 V であり、同じ電解質を用いて測定されたジシレンで架橋されたジフェロセン( $\Delta E = 0.19$  V)と同じである。この結果から、ビシクロ[1.1.1]ペンタシランがジシレンの  $\pi$  系に匹敵する共役ユニットとして働くことを明らかにした。また、2 つのビシクロ[1.1.1]ペンタシランユニットで架橋された **10**

でもわずかに分裂した二段階の酸化波が観測され、二つのビスクロ[1.1.1]ペンタシランを介しても同様の相互作用が存在することが示唆された。

ビスクロ[1.1.1]ペンタシランとフェロセニル基との間の相互作用は紫外可視吸収スペクトルにも現れた。化合物 **7-9** のヘキサン中のスペクトルは 2 つの吸収帯 I および II を示した (図 1)。長波長側の吸収帯 II はそれぞれ 455 nm (**7, 9**), 445 nm (**8**) に観測され無置換フェロセン ( $\lambda_{\text{max}} = 440 \text{ nm}$ ) よりもわずかに長波長シフトしたものの、各々の化合物で顕著な差はみられなかった。**7** のモデル分子の吸収帯 II の遷移はビスクロ[1.1.1]ペンタシランやシクロペンタジエニル基の関与がほとんどない鉄の d-d 遷移に帰属されたことから、ビスクロ[1.1.1]ペンタシランは可視領域の吸収帯に影響を与えなかったと考えられる。これに対し、短波長側の吸収帯 I は化合物ごとに顕著な差がみられた。**7** は 280 nm に吸収帯を与え、フェロセニル基を持たない **1** ( $\lambda_{\text{max}} = 220 \text{ nm}$ ) と比べ顕著に長波長シフトしていた。また、ビスクロ[1.1.1]ペンタシランユニットやフェロセニル基が増加した **8** および **9** ではそれぞれ 260-340 nm と 240-330 nm に 3 つの肩を伴う幅広い吸収帯を与えた。**7** のモデル分子を用いた理論計算から、吸収帯 I は主にビスクロ[1.1.1]ペンタシランユニットの  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  遷移によるものと帰属されたが、フェロセニル基が相互作用することで、**1** のモデル分子の対応する  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  遷移よりもエネルギー差が小さくなると求められた。さらに **8** および **9** のモデル系では、増加したビスクロ[1.1.1]ペンタシランやフェロセニル基と相互作用することで軌道準位の分裂が起こり、複数の遷移が求められた。従って、**7** の **1** に対する長波長シフトや **8** および **9** の分裂した吸収帯は、ビスクロ[1.1.1]ペンタシランとフェロセニル基の共役によるものと推定できる。

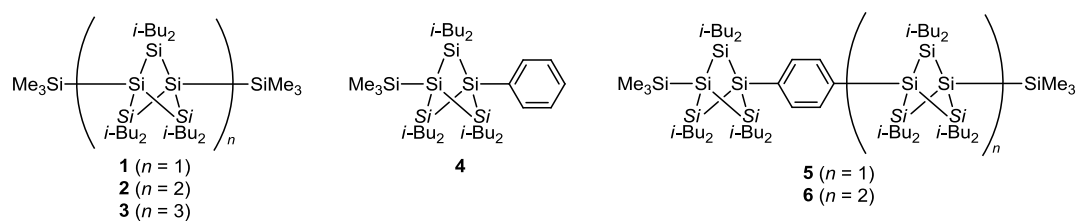
以上のように第二章では、ビスクロ[1.1.1]ペンタシランのフェロセンに対する共役ユニットとしての機能を電気化学的に評価し、これらの間に働く軌道間相互作用を紫外可視吸収スペクトルおよび理論計算から明らかにした。

### 【第三章】 銅(I)ビスクロ[1.1.1]ペンタシラニド錯体の合成

銅(I)とシリコンクラスターが連結した分子は、塩化銅(I)を触媒とした単体ケイ素から有機ケイ素化合物を合成する直接法における中間体のひとつと考えることができる。また銅(I)錯体は、強い蛍光特性を示し、様々な配位子をもつ錯体が研究されている。ビスクロ[1.1.1]ペンタシランは特有の  $\sigma$  軌道を持ち、これらの金属と連結することで新たな分子系の構築が期待できる。本章ではビスクロ[1.1.1]ペンタシランと銅(I)との相互作用を明らかにするため、銅(I)ビスクロ[1.1.1]ペンタシラニド錯体の合成を検討した。

$\text{BH}_4$  を対アニオンにもつホスフィン銅錯体に、カリウムビスクロ[1.1.1]ペンタシラニド **14** を作用させることで銅錯体 **15** および **16** を合成した (チャート 3)。X 線構造解析から **15** の構造は、二つの橋頭位ケイ素 (Si5, Si1) と銅原子がほぼ直線上に位置する構造だった (図 2)。この錯体は、THF 溶媒中 546 nm に極大をもつ蛍光を示した。錯体 **16** はゲル透過クロマトグラフィーを用いてホスフィン配位子を除くことで、銅ビスクロ[1.1.1]ペンタシラニドの三量体 **17** を与えることが質量分析および各種 NMR から示唆された。錯体 **17** はトリス(トリメチルシリル)シリル基をもつ平面三核銅(I)錯体と同様の三核構造を取っていると推定した。

## チャート 1



## チャート 2

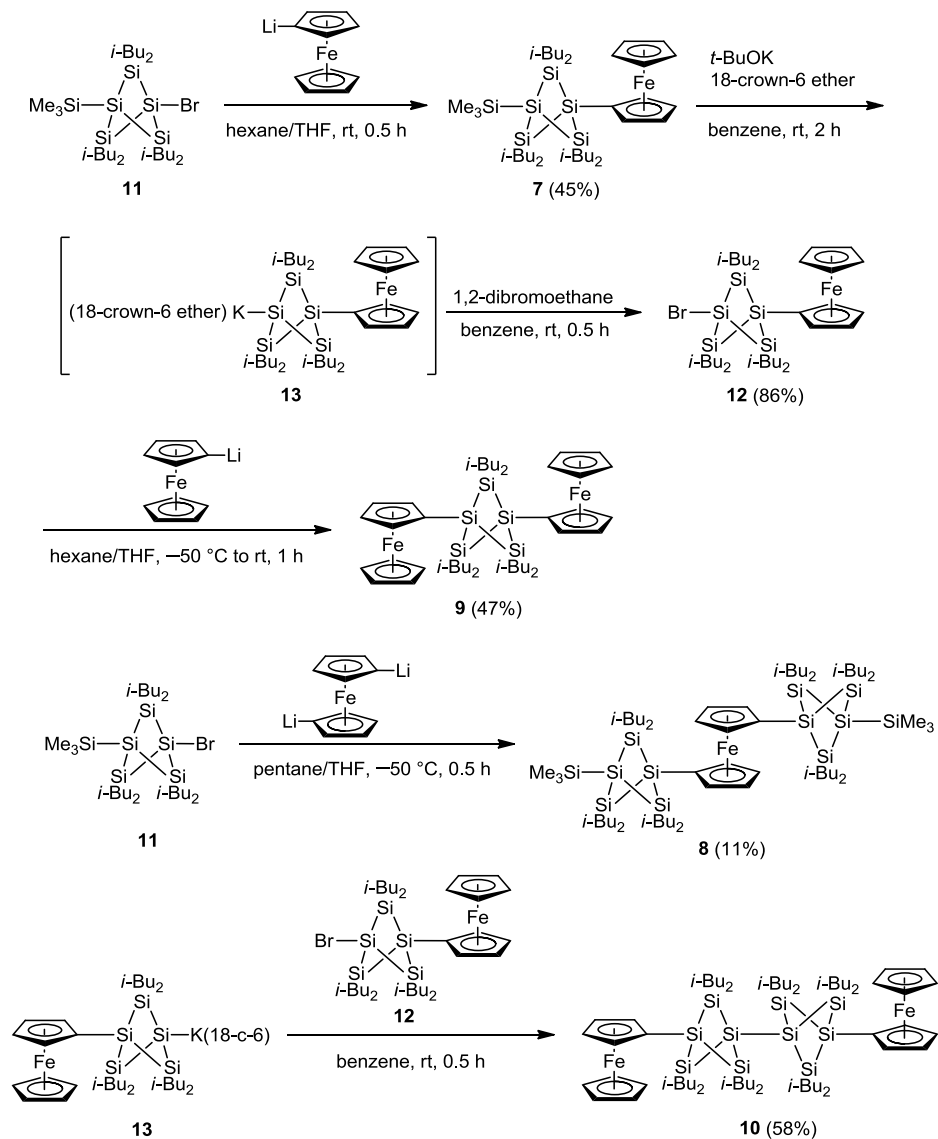
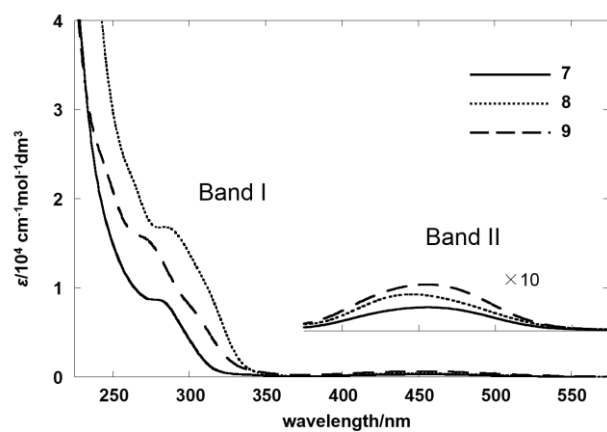
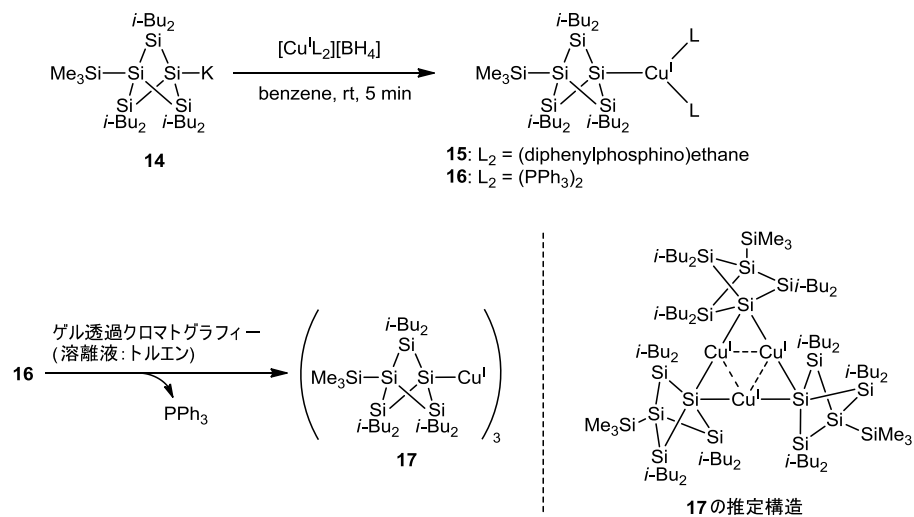


チャート 3



キサン中での **7** (実線)、**8** (点線)、**9** (破線)  
の紫外可視吸収スペクトル

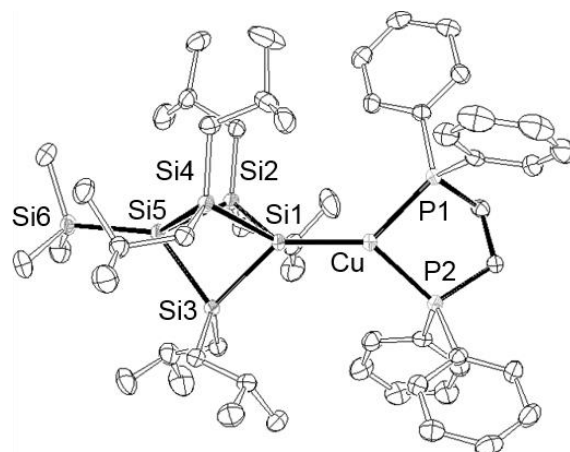


図 2.17 の ORTEP 図 (結晶構造) 図 1.  $\hookrightarrow$